esp@cenet document view

http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=KR96001102...

## METHOD OF TREATING A SURFACE OF A STAINLESS STEEL PIPE FOR IMPROVING AN ANTI-LUST

Publication number: KR9600110228

Publication date: 1996-08-16

Inventor: YU HO-CHUN (KR)

Applicant: POSCO (KR): RIST (KR)

Classification:

. - international: C23G1/02; C23G1/02; (IPC1-7): C23G1/02

- European:

Application number: KR19930028638 19931220 Priority number(s): KR19930028638 19931220

Report a data error here

#### Abstract of KR960011022B

The method polishes the surface of stainless steel pipes, especially STS 304, for exterior materials of buildings, staircase banisters and porch fence frames. This polished stainless steel pipe is produced by 1st wet polishing the surface with sand paper and 10 to 50% HNO3 solution, (2) spray washing at 0.7 to 1.8kg//cm2 air pressure of compressor, and/or (3) 2nd polishing the surface with cloth and 10 to 50% HNO3 solution, and/or (4) re-spray washing at 0.7 to 1.8kg//cm2, and (5) washing with water. This produced pipe has good crevice corrosion resistance by forming a passive film with surface polishing.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19)대한민국특허청(KR) (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C23G 1/02 (45) 공고일자 1996년08월16일

(11) 공고번호 특1996-0011022

(24) 등록일자

(21) 출원번호

특1993-0028638

(65) 공개번호

특1999-0000001

(22) 출원일자

1993년12월20일

(43) 공개일자

1999년01월01일

(73) 특허권자

포항종합제철주식회사 김종진 경상북도 포항시 괴동동 1번지

재단법인산업과학기술연구소 신창식

경상북도 포항시 효자동 산 32

(72) 발명자

유호천

경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인 산업과학기술연구소내

(74) 대리인

전준항 손원

김종윤

심사관: 서병령 (책자공고 제4598호)

### (54) 내수성향상을 위한 스테인레스강관의 표면처리방법

#### 요약

내용 없음.

#### 명세서

[발명의 명칭]내수성 향상을 위한 스테인레스강관의 표면처리방법[발명의 상세한 설명]본 발명은 건축구조물의 외장재, 계단의 받침대 및 아파트의 바란다용 등으로 사용되는 스테인레스강관의 표면처리방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 내수성(耐銹性) 향상을 위한 스테인레스강관의 표면처리방법에 관한 것이다.

스테인레스강관(특히, STS 304)은 재료표면의 결함과 주위환경에 의한 결함으로 인한 사용도중 녹이 쉽게 발생하여 미관을 해치거나 설비사고를 일으켜 수많은 피해를 보고 있다. 이러한 녹발생 원인은 재료표면의 측면에는 표면가공에 의한 온도와 조도(粗度)의 영향이 가장 크고, 주위환경의 측면에서는 표면부착물의 영향이 거의 지배적이다. 따라서, 녹의 발생을 방지하기 위한 대책이 필수적이다.

지금까지의 방법으로서는 일반적으로, 스테인레스강관의 제조시에 조관이 이루어지면 곧바로 표면연마과정에 들어가게 된다.

종래의 방법은 조관(造管)후 강관을 건식하여 연마석으로 단계적으로 #100-400범위로 표면연마하여 완료하거나, 혹은 계속하여 건식으로 바흐연마(헝겊을 회전시켜 닦아내는 작업)를 실시하는 경우도 있다. 이러한 종래의 방법은 건식으로 처리하기 때문에 표면온도의 상승에 의한 표면연화 혹은 예민화 현상으로 부식 분위기중에서 녹발생을 쉽게 하고 있다. 상기의 종래 방법은 사용도중 강관의 표면에 녹발생이 쉽게 일어나기 때문에 다음과 같은 4가지 방법을 지금까지 사용하여 왔었다. 첫째, 부동태화 처리하는 방법과 둘째,산세 처리하는 방법과 셋째, 전해 연마하는 방법과 넷째, 기계적인 연마방법이 있다.

첫째의 부동태화 처리방법은 강관의 표면을 연마한 후, 50-60℃에서 20-40% 질산(HNO<sub>3</sub>) 용액에 침지하는 과정을 거쳐서 세척을 한다. 그러나 첫번째 방법은 질산을 저장하고 세척을 할 수 있는 큰 용기가 필요하며 인력과 침지시간의 낭비를 가져와, 경제적으로 큰 부담이 될 수 있을 뿐만 아니라, 강관표면의 열영향부, 철입자(鐵粒子), 열처리된 스케일(Scale) 이외에 제조과정중에 생긴 표면 결함은 질산처리로서는 부식이 되지 않고, 제거되지 않는 단점이 있다.

상기의 첫째 방법에 의한 결함은 둘째 방법인 산세처리하는 방법으로 제거할 수 있다. 즉, 통상 25-40μm(0.025-0.040mm) 두께의 부동태 산화층 표면을 ASTM A 380에 의해서 50℃ 온도하에서 10% HNO

3, 2% HF 조성을 가진 욕(bath)중에 침지함으로써 산세가 이루어져서, 대기중에서 노출되면 신선하고 깨끗한 표면층에서 보호막이 형성된다. 이 산세액은 페인트롤러(paint roller)나 나이론솔(brush)을 사용하면, 강관표면의 녹을 쉽게 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 이때에 표면에 MnS나 다른 개체물이 제거되거나, 크롬이 고갈된 표면층이 제거될 수도 있다. 산세면적이 국부적이거나 조립품이 너무 크면 이러한 산세처리하는 방법을 사용하면 효과적이다. 이 산세처리의 단점은 이 산세액을 15-30분내에 반드시 씻어내지 않으면 그 부분에서 녹이 재차 발생된 소지를 남겨두게 된다. 무엇보다 치명적인 단점은 불화수소(HF)가 인체에 지극히 해로운 독성이기 때문에 산세액을 저장할 수 있는 밀폐된 큰 용기가 있어야 하며, 안전사고가 가끔 발생되고 있기 때문에 사용을 기피하고 있다.

셋째 방법인 전해 연마는 산세에서처럼, 강중에 묻혀진 입자나 피막(皮膜)상의 결함이 손쉽게 제거되기 때문에 산세처리방법중에서

상당히 효율적인 방법이다. 조립공사후에 스테인레스강의 표면결함을 제거하는데 널리 사용되고 있다. 두번째 방법인 산세와는 달리 표면을 거칠게 하지 않을 뿐만 아니라 오히려 매끄럽게 한다. 전류를 바꿀 수 있는 전원(A12-Vdc)을 스테인레스강에 연결하여 양극 (anode)으로 만들고, 구리를 음극으로 하며, 전해액은 통상, 인산(H

3PO<sub>4</sub>·phosphoric acid)으로 한다. 전류와 시간을 조절함으로써, 보호막과 표면층을 제거하는 방법이다. 열에 의한 변색, 용접열 영향부의 용접결함은 국부적인 전해 청정(cleaning) 작업으로 가능하다. 전해 연마(polishing)는 전해 청정(cleaning)과 동일한 방법으로 하지만, 더 큰 면적을 작업할 때에 적용시킬 수 있고, 일반적으로 작업시간이 더 길다. 전해 연마(polishing)는 더 연한 산(酸)을 사용하기 때문에 국부적으로 행해질 수 있으므로, 두번째 방법인 산세법에 비교해서 전해액의 양을 줄일 수 있다. 그러나 이 방법의 단점은 전해 장치 설비를 갖추어야 하며, 전문적인 조업지식과 안전수칙을 갖추어야 하기 때문에 비경제적일 뿐만 아니라 일시적으로소규모 사용할 때에 제약이 많다.

넷째 방법인 기계적인 연마처리를 하는 방법에는 마찰 브래스트(grit, shot, sand blasting), 연마(grinding) 및 솔질(brushing)하는 이 방법이 있다. 원래의 표면에 비하여 모재부와 용접열 영향부의 임계 공식(pitting) 온도를 감소시키지만, 산세처리를 계속하면, 임계 공식온도를 크게 증가시킬 수 있다. 따라서, 녹 발생한 곳에는 기계적인 연마처리를 한 후에 계속적인 산세처리를 하는 과정이 반드시 필요로 하는 단점이 있다. 그래서, 이 방법들은 주의하지 않으면, 오히려 더 해롭게 된다. 이 방법은 주로 용접부를 연마하는데 사용되어 왔다. 기계적인 연마의 단점을 상술하면 다음과 같다. 그릿트 브래스팅(Grit blasting)은 표면에 그릿트(grit) 입자가 파묻히면, 대단히 해롭다. 그릿트브래스팅(Grit blasting)은 표면을 거칠게 하여서 틈새부식(crevice corrosion)을 일으키기 쉽다. 숏트 피닝 (Shot peening)은 표면에 압축응력을 형성하여 적용시에 응력부식 균열발생의 감수성을 저하시킨다. 그러나 거칠은 표면으로 인하여 틈새부식을 일으킨다. 샌드브래스팅(Sand blasting)은 될 수 있는 한 피해야 한다. 이 방법은 사용도중에 오직 새롭고 오염되지 않은 모래를 사용해야 하며, 이것도 단 1번만 사용해야 한다. 깨끗한 유리알로 브래스팅하면, 국부적이거나 넓은 면적을 모두 깨끗이하는데 유용하지만, 단독처리로서는 효과가 전혀 없지만, 산세처리가 뒤따르면, 내식성에 대단한 효과가 있다. 샌드페이퍼(Sand paper)나 그라이더(Grinder) 연마에 의해서 용이하게 제거하여 표면을 깨끗하게 유지할 수 있다. 현재 스테인레스강의 대부분은 외장부(外裝部)를 정기적으로 연마함으로써 미관을 유지하지만, 표면을 기계적으로 연마함으로서 보수하는 방법은 새로운 표면을 노출시키는 것이기 때문에 근본적으로는 바람직하지 않다. 연마(cleaning)시에는 부식 생성물로써 더러워진 부분만 제거하는 것이 이상적이지만, 연마에 의해서 전부분을 제거한다는 것은 사실상 어려운 문제이다.

깨끗한 알루미늄 산화물로 된 디스크(disk) 혹은 깨끗한 휩(wheel)을 사용한 연마(grinding)은 열에 의한 변색이나 다른 용접결함을 제거할 수 있다. 그러나, 가벼운 연마(grinding)이라 할지라도 냉간가공된 더러워진 표면은 미세균열, 겹친부분(lap), 주름, 갈라진 틈 (seam) 등이 발생되어 부식환경중에서 틈새부식을 일으키기 쉽게 된다. 이 결과로 보면, 연마(grinding)은 용접부(weld reinforement, weld crown)를 제거하는 경우에만 사용하여야 하며, 연마를 했을 경우에는 후처리를 해야 하는 치명적인 단점이 있다.

본 발명자는 상기한 종래 방법들의 제반 문제점을 해결하기 위하여 연구와 실험을 하고, 그 결과에 근거하여 본 발명을 제안하게 된 것으로써, 본 발명은 표면연마 및 바흐연마시에 질산 수용액을 분사하면서 연마온도를 낮추고, 표면연마후의 조도를 더욱 미세하고 치밀하게하여 부동태 피막의 형성을 용이하고 안정되게 형성시켜 내수성을 향상시킬 수 있는 스테인레스강관의 표면처리방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명은 조관후 표면연마하여 스테인레스강관을 표면처리하는 방법에 있어서, 표면연마시 10-50%의 질산함유 수용액으로 분사 세척한 다음, 물로서 세척하여 중화시킴으로서, 내수성을 향상시킬 수 있는 스테인레스강관의 표면처리방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 조관후 표면연마 및 바흐연마하여 스테인레스강관을 표면처리하는 방법에 있어서, 표면연마시 10-50%의 질산함유 수용액으로 분사세척하고; 그리고 바흐연마시 10-50%의 질산함유 수용액으로 분사세척한 다음 물로써 세척하여 중화시킴으로써, 내수성을 향상시킬 수 있는 스테인레스강관의 표면처리 방법에 관한 것이다.

이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

표면연마는 연마석 혹은 샌드페이퍼(sand paper)로 작업을 하는데, 여기에서 질산 수용액으로 습식연마를 함으로써 연마온도를 낮추고 표면의 조도상태를 미세하고 치밀하게하여 부동태 피막의 형성을 용이하고 안정되게 한다. 바흐연마는 헝겊으로 강관의 표면을 윤활하게 마무리짓는 과정인데, 바흐연마시에 질산 수용액(10-50%)으로 강관을 분사세척하게 된다.

이하에서는, 편의상 연마순서에 의해, 표면연마를 1차 표면연마, 바흐연마를 2차 바흐연마라고도 칭한다.

본 발명에서는 상기 1차 표면연마후 질산 수용액을 분사한 다음, 강관의 표면을 물로써 세척하여 중화시키거나 또는 1차 표면연마후 질산 수용액을 분사하고, 이어서 2차 바흐연마후 질산 수용액을 분사한 다음, 표면을 물로써 세척하여 중화시키게 된다.

연마석에 의한 연마와 바흐연마기에 의한 연마사이에는 공간이 없는 것이 이상적이지만, 실제 조업상에는 연마석과 바흐연마기의 사이에 간격이 있기 때문에 시간적인 여유가 생겨서 불안정한 부동태 산화피막이 쉽게 형성될 수 있기 때문에, 연마석에 의한 연마와 바흐연마사이에 표면이 건조될 여유를 주지 않고 질산 수용액에 의한 분사세척 작업이 뒤따라야 한다. 질산 수용액으로 분사세척하면서 바흐연마를 실시한 후의 부동태 처리된 스테인레스강은 물로써 세척한 후, 물방울 흔적이 없어질 때까지 건조시켜서 적치(積置)해야 한다.

1차 표면연마시 및 2차 바흐연마시에 분사되는 질산 수용액에 있어 질산(HNO $_3$ )의 농도가 10% 이하인 경우에는 부동태화가 충분히 이루어지지 않고, 50%인 경우에는 부동태 피막을 형성하는데에 경제적으로 충분한 양일 뿐만 아니라 50% 이상에서는 강관의 표면이 윤활하게 되지 않을 가능성이 많기 때문에 상기 질산 수용액중의 질산 농도는 10-50%로 제한하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 질산용액을 분사하여 세척할 경우 질산용액의 분사는 콤프레서를 이용한 압축공기를 사용하는 것이 바람직하며, 질산용액을 압축공기를 이용하여 분사하는 경우에는 질산용액에 침지하는 경우에 비하여 부동태 피막의 형성속도가 매우 빠르게 되는데. 그 이유는 공기중의 산소의 작용으로 인하여 부동태 피막의 형성이 용이하게 되기 때문이다.

콤프레서를 이용하여 압축공기를 분사하는 경우 공기압력은 0.7-1.8kgf/arl의 범위가 바람직한데, 그 이유는 공기의 압력이 0.7kgf/arl 이하인 경우에는 질산용액이 강관의 표면에 부착하는 힘이 부족하여 부동태 피막을 형성할 수 없고, 1.8kgf/arl 이상인 경우에는 강관의 표면에 부착되는 충분한 량으로서, 이 값 이상에서는 질산용액의 양이 과다하게 나오기 때문에 오히려 세척력이 떨어지고 폐기산의 양이 많아서 비경제적이기 때문이다.

상기와 같이 본 발명에 따라 1차 표면연마시와 2차 바흐연마시에 질산 수용액으로 분사세척하는 과정을 도입함으로써, 연마온도를 낮추고, 표면연마후에 조도(租度)를 더욱 미세하고 치밀하게하여 부동태 피막의 형성을 용이하고 안정되게하여 녹이 발생되지 않게 한다.

본 발명과 상기한 종래 방법들과의 차이점을 비교설명하면 다음과 같다.

종래의 첫째 방법과 둘째 방법은 강관을 연마후에 표면을 질산수용액으로 부동태 피막을 입히는 방법과 질산과 불산의 혼합용액으로 세척하는 과정으로 이루어지는데, 이 방법 질산 혹은 불산 수용액을 담을 큰 설비(용기)가 필요하며, 작업시에 인력과 제정의 낭비와 위험성이 따르기 때문에 생산성이 저하한다는 단점이 있다. 그러나, 본 발명에서는 질산 수용액으로 연마도중에 분사하기 때문에 설비투자가 필요없으며, 작업이 간단하여 인력을 절감시킬 수 있고, 생산성이 향상된다는 장점이 있다. 또한, 종래의 셋째 방법과 넷째 방법은 전해 연마하는 방법과 기계연마하는 방법인데, 이 방법들은 설비를 갖추어야 하며, 전문적인 조업지식과 안전수칙을 갖추어야 하기 때문에 비경제적일 뿐만 아니라 일시적으로, 소규모 사용할 때에 제약이 많다. 넷째 방법인 기계적인 연마방법은 연마처리를 한 후에도 완전한 부동태 피막이 형성되지 않아서 계속적인 산세처리를 하는 과정이 반드시 필요로 하는 단점이 있기 때문에 용접부와 같이 소규모 작업만 가능하다.

통상 조업에서는 연마도중에 연마석의 과열로 인하여 강관의 표면온도의 상승으로 인하여 예민화되는 온도까지 온도상승이 이루어져 연화(경도의 저하)를 일으켜서 녹발생의 인자가 되어 왔다. 아울러, 연마석의 과열로 인한 표면연마후에 조도(粗度)가 나빠지고 광택이 떨어져서 녹발생에 대한 결정적인 역할을 하게 된다. 즉, 표면상태가 거칠면 표면부착물 흡착에 대한 여지를 조성하여 핏트 (pit) 홈을 유발하여 공식에 의한 녹발생을 가속화시킨다.

그러나, 본 발명에서는 질산 수용액의 분사세척에 의해서 연마석과 강관의 마찰에 따른 온도의 상승을 최대한 억제시키는 작용을 하고 또한, 질산의 작용으로 인하여 부동태 피막을 형성하여 녹발생을 최대한 억제하는 효과가 있다.

종래의 방법은 강종이 다르면, 표면접촉이 된 것에 부식반응을 일으키기 대문에 같은 부동태와 용액에 혼합해서는 안되는 단점이 있지만, 본 발명에 의한 방법에서는 산화보호막이 균일하게 스테인레스강의 표면에 정상적인 부동태층으로 남게 되어, 내수성을 더욱향상시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 표면이 0.05mm 이하만 전면적에 걸쳐서 균일하게 깎여 나가기 때문에 치수가 정밀한 제품에도 적용이 가능하다는 장점이 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

실시예스테인레스강관(STS 304)의 표면의 상태를 #120에서부터 #320까지의 샌드페이퍼(sand paper)로 습식 연마하였다. 이때 최종의 #320의 샌드페이퍼로 습식 연마시에는 질산 수용액을 강관의 표면에 분사하여 본 발명의 효과를 검토하였다. 계속하여 헝겊으로 바흐연마를 실시한 강관과 실시하지 않은 강관의 효과를 검토하기 위하여 2개월(60일) 동안 내후성 촉진시험을 실시하여, 녹발생을 현황을 조사하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다. 이때에 실시한 내후성 촉진시험에 의한 내수성(耐銹性)의 기준은 35℃에서 6시간 동안 5%염수를 분무하고, 3시간 동안 건조한 다음, 50℃에서 15시간 동안 상대습도가 95%가 되게 유지하는 작업을 매일 반복한 시험편의 표면을 녹이 발생된 면적비율로 나눈 값으로 결정하였다.

실시예 No.		실 형	조 건	결 과	질산용액 분사조건(kgf/cm²)
		1차 연마조건	2차 바흐처리조건	녹발생 면걱	
중	.1	건식연아	바흐무처리	80%	0.9
	2	건식연마	건식처리	38%	
래	3	건식연마	HNO, 농도 0%	27%	
예	4	HNO3 0% 수용액	건식처리	20%	1.5
	5	HNO: 0% 수용액	HNO, 0% 수용액	15%	
日日	1.	HNO: 3% 수용액	HNO: 3% 수용액	18%	0.9
	2	HNO: 70% 수용액	HNO: 70% 수용액	0%	1.5
발	1	HNO3 10% 수용액	<del>-</del>	5%	0.9
	2	HNO3 25% 수용액	_	4%	
	3	HNO3 40% 수용액	_	2%	
	4	HNO3 10% 수용액	HNO, 10% 수용액	0%	•
	5	HNO3 10% 수용액	HNO₃ 25% 수용액	0%	
병	6	HNO: 10% 수용액	HNO3 45% 수용액	0%	
	7	HNO, 25% 수용액	HNO3 10% 수용액	0%	
예	8	HNO <sub>3</sub> 25% 수용액	HNO, 25% 수용액	0%	1.5
	9	HNO3 25% 수용액	HNO3 45% 수용액	0%	
	10	HNO3 45% 수용액	HNO, 10% 수용액	0%	
	11	HNO3 45% 수용액	HNO3 25% 수용액	0%	
	12	HNO3 45% 수용액	HNO <sub>3</sub> 45% 수용액	0%	

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 종래 방법에 의해 표면처리한 종래예(1-5)의 경우에는 녹발생이 심하게 일어나는 반면에, 본 발명에 따라 질산 수용액중에서 습식 연마하고, 바흐연마를 실시한 발명예(1-12)의 경우에는 녹발생이 5% 이하로 양호한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

종래예(1-5)의 경우에는 습식 연마후와 바흐연마후에 곧이어 부동태 피막이 파괴되어 녹발생이 이루어졌다. 또한, HNO

를 70% 첨가한 비교예(1-2)의 경우에는 바흐처리후에 표면상태가 윤활하지 못하고, 깨끗하지 않았다. 그러나, 본 발명예(1-12)의 경우에는 습식 연마도중에 질산의 영향으로 인하여 강관의 표면에 생성되었을 뿐만 아니라, 연속적인 바흐처리과정에서 강관의 미세연마도중에서 강력한 부동태 피막이 형성되어 녹발생의 소지를 없애는 작용을 한다.

## (57)청구의 범위

## 청구항1

조관후 표면연마하여 스테인레스강관을 표면처리하는 방법에 있어서, 상기 표면연마시 10-50%의 질산함유 수용액을 이용하여 0.7-1.8kgf/cm의 범위에서 분사세척한 다음, 물로서 세척하여 중화시키는 것을 특징으로 하는 내수성 향상을 위한 스테인레스강관의 표면처리방법.

## 청구항2

조관후 표면연마 및 바흐연마하여 스테인레스강관을 표면처리하는 방법에 있어서, 상기 표면연마시 10-50%의 질산함유 수용액을 이용하여 0.7-1.8kfg/㎝의 범위에서 분사세척하고, 그리고 바흐연마시 10-50%의 질산함유 수용액을 이용하여 0.7-1.8kfg/㎝의 범위에서 다시 분사세척한 다음, 물로서 세척하여 중화시키는 것을 특징으로 하는 내수성 향상을 위한 스테인레스강관의 표면처리방법.